

高出力パルス NMR 装置

運営委員長 数物科学科 高橋 雅江

1. 装置名 JEOL JNM GX270HT
 設置年月 昭和61年3月
 設置場所 泉山館1階 高橋研究室

2. 装置の概要

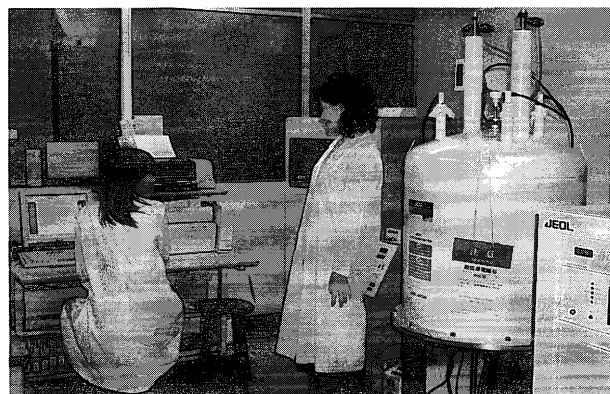
物体は固体と液体ではその分子の振る舞いが大きく異なっていることは一般的に知られているが、固体状態での個々の分子の情報を得るのは分子間の相互作用が著しく強いので困難を伴う。しかし固体 NMR 法を用いることによって、個々の分子の情報が得られるようになった。試料を固相のまま非破壊で測定することによりその試料の特性をそのまま測定することは、例えば高分子の非晶相の分離やその動的挙動の比較といった情報を得るには大変有効な手法である。

また、現在は温度可変装置を利用することにより研究の幅を広げている。測定温度域は -80°C ~ 100°C までで、試料の温度変化に伴う構造転移の情報が得られるようになっている。O-リング付きの試料管を利用してゲル状の物質の測定も行っている。

3. 研究活動

(1) 多糖類の分子鎖の状態解明

セルロースを中心とした多糖類の分子鎖の状態についての研究を行っている。天然セルロースは bent 型、再生セルロースは bent-twist 型の分子鎖形態を持っているといわれている。本装置を用いて検討を行ったところ、分子鎖中に生じる水素結合の強弱が化学シフトに反映されている結果が得られ、こうした分子鎖形態を維持しているのは各セルロースに固有の分子内および分子間水素結合が存在するためであることが解明された。さらに、セルロース多形において結晶型が同じ



高出力パルス NMR 装置

であっても出発原料の違いによって異なる分子鎖形態の多形が存在することを確認し、他の装置によって得られた結果とともに解析を行った。

また、キチンやキトサン等の多糖類についての研究も行っている。キチンやキトサンを高温で処理することにより、抗変異原性が生じることが食物学科グエーエンらの研究によって確認されている。その抗変異原性を持つ原因について本装置を用いて検討した結果、加熱する際の温度がある一定以上であり、なおかつ加熱時間を長くすることによりキチン中の特定の炭素の緩和時間が変化していることが確認された。これによりキチンの分子鎖中に新たな結合が生じたことが示唆された。

(2) 多糖類の緩和現象の研究

セルロースに各種のアルカリイオンをドープした場合に分子鎖に与える影響について検討を行っている。セルロースは結晶部分と非晶部分から構成される物質であるが、NMR スペクトルからは一部の非晶部分の分離が可能であるが、多くの情報は結晶部分の NMR スペクトルに重なって検出される。しかし、NMR スペクトルの緩和時間を測定することにより、非晶部分からの緩和時間を分離、検出することができるようになる。結晶部分は多くの分子間の相互作用により分子の運動性が悪く、一方非晶部分は分子の運動性が結晶部分に比べるとかなり良いと考えられる。こうした現象から、ドープしたイオンがセルロース分子鎖に与える影響などについて、またイオン種を変えた場合等についての検討を行った。さらに、キチンコロイドを作製し測定したところ、キチンに比べ官能基の運動性が高いという結果が得られた。これは、コロイドの生成過程でキチンは一度溶解するが、その後キチンよりも安定した構造で再結合したためと推測される。

(3) 金属ドープした多糖類の構造解析

セルロース誘導体の一つである酢酸セルロースを母体として各種の金属イオンをドープした場合、セルロース分子鎖中に金属がどのように配置されるか、また分子鎖に与える影響について東北大学の黒川研究室と共同研究を行っている。(2)で行っているのと同様に緩和時間を測定し、その結果の解析を行っている。

(4) 高分子ゲルの構造解明

高分子が形成する物理ゲルのうち、高温でゲル化する特殊な系についての研究をメチルセルロースをモデルとして行っている。(1)で述べたうちの一部のセルロース誘導体ではこのような現象が生じることが知られているが、現在他の手法によって得られたメチルセルロースの相図中のゲル領域を分断する不明なラインの解明を、本装置を用いて検討中である。

4. 教育活動

- (1) 本装置は主に家政学部家政理学科 I 部物理系の卒業研究に利用されてきた。
- (2) 現在は理学部数物科学科の卒業研究および理学研究科数物性構造科学専攻の博士課程前期研究に利用されている。

5. 本装置を用いて行った研究活動

- ・抗変異原性を示す加熱処理されたキチンの構造上の検討 I
- ・抗変異原性を示す加熱処理されたキチンの構造上の検討 II
- ・コロイド状キチンの構造検討
- ・多糖類の導電機構と分子運動性に及ぼすドーピングの影響
- ・Preparation of Refractory Carbide Fibers by Thermal Decomposition of Transition Metal (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) Alkoxide-Cellulose precursor Gel Fibers
- ・固体高分解能 ^{13}C -NMR による多糖類の微細構造の解析

イオンマイクロアナライザー

運営委員長 物質生物科学科 蟻川 芳子

1. 装置名

日立イオンマイクロアナライザー 2A 型
1987年3月21日
分析・環境化学研究室 (II)

2. 装置の概要

本装置は、数 KeV から数 10KeV のエネルギーの一次イオンを試料表面に照射し、スパッタリングされるイオンの質量分析を行う装置で、二次イオン質量分析 (secondary ion mass spectroscopy, SIMS) 装置と言われる。主に物質の表面状態分析と、スパッタリングの効果により時間とともにエッチングされる結果、深さ方向の分析が可能である。一次イオンとしては Ar^+ , O^+ , O_2^+ , O^- , N_2^- および Cs^+ が用いられている。固体表面科学の研究、新素材の物性研究、産業界では材料の品質管理に欠くことのできない装置となっている。蟻川研究室では、本装置を固体状態での同位体比測定に用いる新しい測定法の開発も行っている。

3. 本装置による研究活動

主に同位体比測定は同位体効果が顕著に現れる軽元素

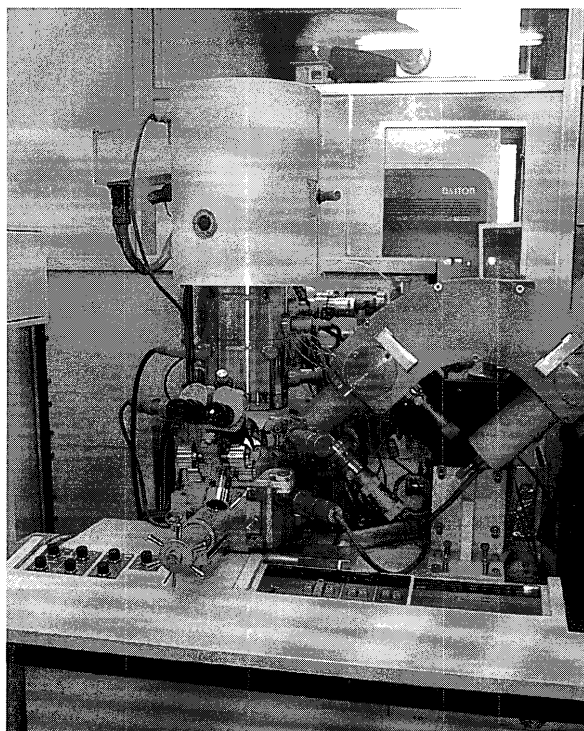
(H, C, O, N, S) と Pb について地球化学的、地質学的見地から岩石・鉱物などの生成過程の研究に、近年では生物圏を含む環境中の物質循環の研究に用いられている。いずれの元素も気体として試料から分離したのち同位体質量分析装置に導くものであるが、同位体比のわずかな違い (国際標準試料の同位体比との千分偏差, $\delta^{34}\text{S}\%$ で表わす) を測定するため高い精度を要求される。同位体比測定用気体試料の調製には時間と技術を要すること、一元素一台の装置が常識という限られた測定法を改良する一つ的手段として、固体状態でいかなる元素の同位体比測定も一台の装置で行える方法の開発を目指し、二次イオン質量分析法を導入した。すでに論文も発表し、現在硫黄と鉛の環境における動態解析に向けて各種環境試料中の $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ および $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ の測定を行い、データを集積している。

4. 本装置による教育活動

理学部物質生物科学科の機器分析実験で、本装置 (写真) による「磁気ディスクの表面および深さ方向の元素分析」を、毎年前期に 4 時間授業を 12 回実施している。

主な研究発表

- 1) LA-ICP-MS および SIMS による環境試料中の鉛同位体比測定, 日本分析化学会第 51 年会講演要旨集, 222 (2002).
- 2) SIMS および LA-ICP-MS による環境鉛の同位体比



イオンマイクロアナライザー